

Institut für Chemische Technologie  
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
des Landes Nordrhein-Westfalen - e.V.

**Diffusion von Spaltprodukten bei überlagerter  
chemischer Reaktion**

**Mathematische Grundlagen**

von

M. Laser und H. Kirchner

**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 390**

Institut für Chemische Technologie Jül – 390 – CT

Dok.: Fission Products - Diffusion

DK: 546.02 -114 : 66.063.2

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

*Sonderdruck aus*  
*„Nukleonik“, 8. Band, 4. Heft, 1966, S. 230—234*

---

*Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York*

# Diffusion von Spaltprodukten bei überlagerter chemischer Reaktion\*

## Mathematische Grundlagen

M. LASER und H. KIRCHNER

Arbeitsgruppe „Institut für Chemische Technologie“ der Kernforschungsanlage Jülich

Eingegangen am 24. August 1965

**Zusammenfassung.** Die bisher veröffentlichten Untersuchungen über den Massentransport von Spaltprodukten in Graphit lassen darauf schließen, daß keine reine Diffusion vorliegt, sondern daß diese durch eine oder mehrere Reaktionen überlagert ist. Im vorliegenden Bericht wurden daher die bisher veröffentlichten theoretischen Grundlagen über Diffusion bei überlagerter Reaktion zusammengestellt und durch eigene Ableitungen erweitert. Die Gleichungen erlauben die Auswertung von Diffusionsergebnissen, wenn die reine Diffusion durch eine reversible Reaktion 1. oder 2. Ordnung oder eine irreversible Reaktion überlagert ist.

### 1. Einleitung

Mit der Entwicklung von graphitmoderierten Hochtemperaturreaktoren, die mit sog. coated particles beschickt werden, gewann die Untersuchung der Diffusion von Spaltelementen in Graphit an Bedeutung. Besonders die Diffusion der Edelgase ist in größerem Umfang im Rahmen der verschiedenen Reaktorprojekte untersucht worden. Wesentlich weniger Ergebnisse liegen über die Diffusion von nichtflüchtigen metallischen Elementen vor. Aber auch diese haben zum größten Teil wenig Allgemeinbedeutung, da die Versuche streng auf das betreffende Reaktorprojekt zugeschnitten sind [1 bis 5]. Die erste systematische Arbeit wurde von RIEDINGER, MILSTEAD und ZUMWALT [6] veröffentlicht. Die Verfasser untersuchten die Diffusion von Caesium durch eine Graphitscheibe und von Ba in einem Graphitwürfel. Kürzlich erschien eine Arbeit von WOLF, MCKENZIE und BORG über die Diffusion von Silber, Nickel, Uran, Thorium und Radium [7]. Sie versuchten, Aufklärung über die in Frage kommenden Wanderungsmechanismen (Diffusion entlang der Oberfläche der Poren, Korngrenzendiffusion, Diffusion zwischen den Basisflächen der Graphitkristallite und Volumendiffusion über Fehlstellen) zu erhalten. Um ihren Untersuchungen einen weiteren Rahmen zu verleihen, wählten sie Silber als Vertreter der Edelmetalle, Nickel als nichtcarbidgebildendes Übergangsmetall und Uran und Thorium als wichtige Brenn- und Brutstoffe. Darüber hinaus liegen einige Untersuchungen über die Diffusion von Uran und Thorium in Graphit vor [8 bis 10].

Die Ergebnisse lassen sich im wesentlichen wie folgt zusammenfassen:

1. Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Elemente fallen in verschiedene Gruppen. Am schnellsten wandern Metalle, die einwertige Ionen bilden, dann folgen der Reihe nach diejenigen, die zwei- und dreiwertige Ionen bilden.

Die Diffusion von Uran, Thorium und Zirkon erreicht nur bei Temperaturen über ca. 1600° C merkwürdige Werte [3, 4, 7 bis 10].

2. Die Diffusionskoeffizienten innerhalb einer Gruppe, z. B. der Seltenen Erden, nehmen mit wach-

sendem Ionenradius ab. Eine Ausnahme bildet das Yttrium, das wesentlich langsamer wandert, als es seinem Ionenradius entspricht [3].

Verschiedene Ergebnisse lassen sich jedoch nicht durch einen einfachen Diffusionsmechanismus erklären. So scheint die wachsende Permeabilität des Caesiums mit abnehmendem Caesiumdampfdruck auf starke Adsorption an Graphit zu deuten [6]. Das Konzentrationsprofil bei der stationären Caesiumdiffusion durch eine Graphitscheibe scheint nur annähernd linear zu verlaufen [6]. Das Profil für die Bariumdiffusion läßt sich nur für einen relativ kleinen Bereich durch das 2. Ficksche Gesetz beschreiben. Bei größeren Eindringtiefen fällt der Konzentrationsgradient dagegen wesentlich steiler ab [6]. Bei der Diffusion von Uran in Graphit wurden in der Nähe der Graphitoberfläche große Konzentrationsgradienten, in größeren Tiefen dagegen geringe Gradienten beobachtet [10].

In diesem Zusammenhang ist auch eine Arbeit über das System Jod-Graphit interessant [11]. Die Autoren stellten fest, daß ein Teil des adsorbierten Jods irreversibel festgehalten wird und daß die Menge des Jods annähernd proportional dem bei der Adsorption herrschenden Jod-Partialdruck ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Diffusion der metallischen Elemente im Graphit nicht durch einen einfachen Diffusionsmechanismus beschrieben werden kann. Darüber hinaus fällt auf, daß die systematisch angesetzten Versuche im allgemeinen von Metaldampf oder aufgedampften Metallschichten ausgehen. Nur die Versuche mit Thorium und Uran benutzen Verbindungen. Die Autoren, die sich mit der Diffusion der metallischen Spaltprodukte befassen, machen aber keine Angaben über den Ladungszustand der Spaltelemente und können daher auch nicht sicher zwischen einzelnen Wanderungsmechanismen unterscheiden.

Ein quantitativer Vergleich der einzelnen Arbeiten ist kaum möglich, da die ermittelten Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien bei den einzelnen Graphitsorten erheblich variieren.

Weitere Untersuchungen über die Diffusion von Spaltprodukten sollten daher in Zukunft weniger die Bestimmung von Diffusionskonstanten zum Ziele haben. Vielmehr sollten die Experimente so angelegt werden, daß die Ergebnisse Aussagen über eine mögliche Verbindungsbildung zulassen.

\* Die vorstehende Arbeit ist entstanden im Rahmen des THTR-Assoziationsvertrages zwischen Europäischer Atomgemeinschaft — Brown Boveri Krupp Reaktorbau GmbH — Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.

## 2. Mögliche Reaktionen der Spaltprodukte mit Graphit oder dessen Verunreinigungen

Die Reaktionen der Spaltprodukte, die in den meisten Fällen zu einer Verringerung der „Diffusionsgeschwindigkeit“ führen werden, können sehr verschiedener Natur sein. So muß zunächst die Bildung von Carbiden, von lamellaren Graphitverbindungen und von sog. residue compounds, deren Struktur noch sehr unvollkommen geklärt ist, in Betracht gezogen werden. An den Kristallitgrenzen besteht die Möglichkeit einer Reaktion mit nicht abgesättigten Bindungen, ganz besonders dann, wenn die freien Valenzen kurz zuvor etwa entlang der Bahn eines hochenergetischen Rückstoßatoms gebildet worden sind. Heilen die Strahlenschäden aus, nachdem das Rückstoßatom im Kristallgitter zur Ruhe gekommen ist, können Einschlußverbindungen entstehen. Eine Wanderung des Rückstoßatoms ist in diesem Falle nur durch Volumendiffusion möglich, für die eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie notwendig ist als etwa für die Poren- oder die Korngrenzendiffusion. Diese zuletzt genannte Möglichkeit besteht natürlich nicht nur für die metallischen Spaltprodukte, sondern auch für die Edelgase, was erklären könnte, daß bisweilen selbst bei hohen Temperaturen Spaltedelgase nur sehr langsam aus dem Graphit ausgetrieben werden können.

Neben diesen Reaktionen der Spaltprodukte mit der Graphitmatrix müssen auch Reaktionen mit Verunreinigungen des Graphits in Betracht gezogen werden. Vor allem der Sauerstoff, der in jedem Graphit vorkommt und wahrscheinlich an den Korngrenzen gebunden ist, kann zur Oxidbildung führen, und damit die „Diffusionsgeschwindigkeit“ der metallischen Spaltprodukte erheblich herabsetzen. Ähnliches gilt für Verunreinigungen wie Schwefel, Phosphor usw. Als dritte Reaktionsmöglichkeit sei noch die Reaktion der Spaltprodukte mit dem Spaltmaterial, z. B. die Bildung von Urantetrajodid  $UJ_4$  aus Spalt-Jod und Uran [12] und die Reaktion von Spaltprodukten untereinander, z. B. die Bildung von Caesiumjodid  $CsJ$  und Bariumjodid  $BaJ_2$  erwähnt.

## 3. Diffusion bei überlagerter Reaktion erster Ordnung

Bei der Überlagerung der Diffusion durch eine Reaktion der Spaltprodukte mit der Graphitmatrix oder deren Verunreinigungen sind Abweichungen von den normalen Diffusionsgleichungen zu erwarten. Sie erreichen aber nur unter bestimmten Bedingungen signifikante Werte, wie CRANK [13] zeigen konnte. Der Autor gibt Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes für die Diffusion in eine Scheibe, einen Zylinder und eine Kugel unter der Annahme, daß die überlagerte Reaktion erster Ordnung und reversibel ist und zu einem Produkt führt, das selbst nicht diffundiert.

Die Geschwindigkeit der Verbindungsbildung ist proportional der Konzentration an diffundierender Substanz, die der Rückreaktion proportional der Konzentration der gebildeten Verbindung. Ist das Angebot an diffundierender Substanz genügend groß, so wird die von einem Probestück bis zu einer bestimmten Zeit aufgenommene Menge  $M_t$  bestimmt durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $\mu$  für die Rückreaktion zur Diffusionskonstanten  $D$  und durch den Verteilungskoeffizienten  $R$ , der gleich dem Ver-

hältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungs- und die Rückreaktion  $\lambda/\mu$  ist und gleichzeitig ein Maß für das Verhältnis zwischen gebundener und frei diffundierender Substanz bildet.

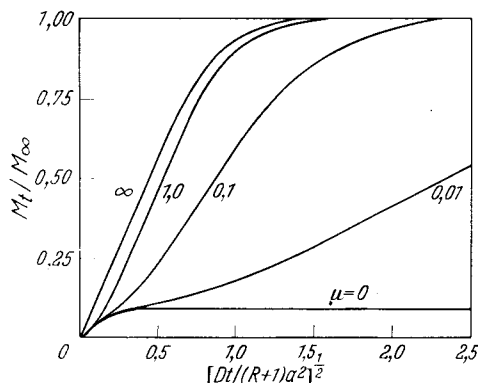


Abb. 1. Diffusion mit überlagerter reversibler Reaktion 1. Ordnung.  $R = 10$ . Kurvenparameter  $\mu a^2/D$  (nach CRANK)

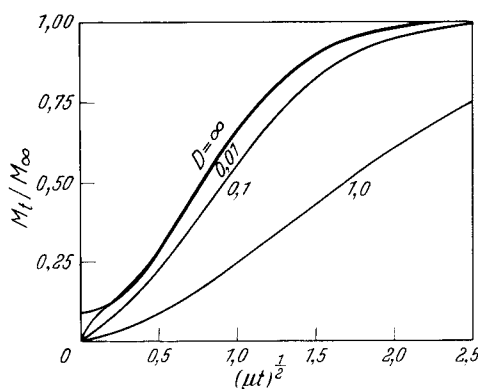


Abb. 2. Diffusion mit überlagerter reversibler Reaktion 1. Ordnung.  $R = 10$ . Kurvenparameter  $\mu a^2/D$  (nach CRANK)

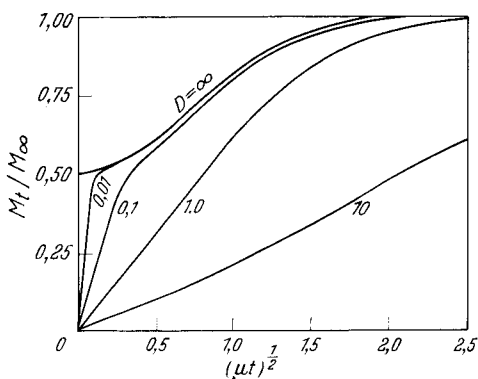


Abb. 3. Diffusion mit überlagerter reversibler Reaktion 1. Ordnung.  $R = 1$ . Kurvenparameter  $\mu a^2/D$  (nach CRANK)

Die Diffusion wird beschrieben durch die allgemeine Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial s}{\partial t},$$

wobei

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \lambda c - \mu s$$

ist.

$c$  = Konzentration der frei diffundierenden Substanz,

$s$  = Konzentration der gebundenen Substanz,

$D$  = Diffusionskoeffizient,

$\lambda, \mu$  = Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungs- bzw. Rückreaktion.

Der Probekörper sei eine Scheibe der Dicke  $a$ . Der Bereich, aus dem die Substanz in den Probekörper hineindiffundiert, soll sich nach der Seite, die der Scheibe gegenüber liegt, unendlich weit erstrecken. Zur Zeit  $t=0$  sei die Konzentration  $c=0$  im gesamten Probekörper. Dann gilt als Lösung:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(R+1+p_n/\mu)^2 \exp(p_n t)}{(R+1)\{(1+p_n/\mu)^2 + R\} k_n^2 a^2},$$

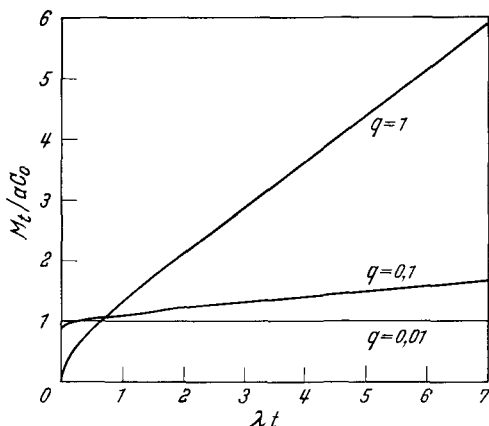


Abb. 4a. Irreversible Reaktion

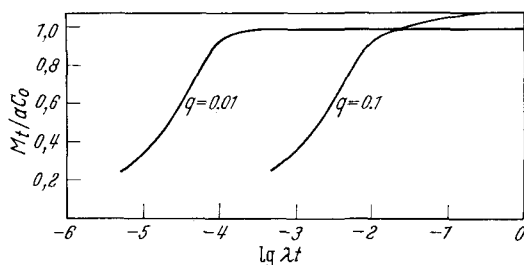
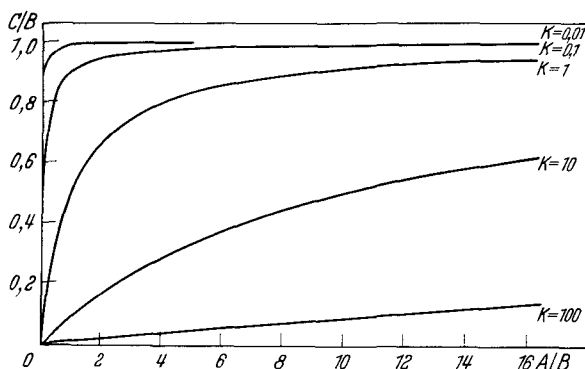
Abb. 4b. Irreversible Reaktion (Ausschnittsvergrößerung der Abb. 4a für kleine  $\lambda t$ -Werte)

Abb. 5. Bildung einer chemischen Verbindung als Funktion der Konzentration an frei diffundierender Substanz bei stationärer Diffusion

wobei  $M_\infty$  die gesamte im Gleichgewicht vom Probekörper aufgenommene Menge bedeutet und  $k_n a = (n + \frac{1}{2})\pi$  ist. Für  $p_n$  gilt

$$p_n = -\frac{1}{2} (k_n^2 D + \lambda + \mu) \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda + \mu + k_n^2 D}{2}\right)^2 - k_n^2 D \mu}.$$

Die Abb. 1–3 zeigen die graphische Darstellung dieser Gleichung für verschiedene Werte von  $R$  und verschiedene Werte von  $\mu a^2/D$ . Die Auswertung dieser Gleichung zeigt, daß man bei einem gekoppelten Diffusions-Reaktions-Mechanismus die Diffusion als un-

endlich schnell betrachten kann, sobald sie, bezogen auf die Halbwertszeiten, etwa 1000mal schneller verläuft als die Reaktion. Sind andererseits beide Geschwindigkeiten vergleichbar, so ähnelt das Verhalten dem bei unendlich schneller Reaktion. Für den Fall einer irreversiblen Reaktion nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\frac{M_t}{a C_0} = \frac{Dt}{a^2} q \tanh q + \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2 q + \frac{1}{2q} \tanh q - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2D^2 k_n^2 \exp(p_n t)}{a^2 p_n^3},$$

wobei

$$k_n a = (n + \frac{1}{2})\pi, \quad p_n = -(Dk_n^2 + \lambda),$$

und

$$q = \sqrt{\lambda a^2/D}$$

ist.

Sie gilt, solange die aufgenommene Menge  $M_t$  klein ist im Vergleich zur maximal aufnehmbaren Menge. Diese Gleichung ist in Abb. 4a und b dargestellt.

Die Ableitungen von CRANK sind zwar auf Reaktionen 1. Ordnung beschränkt. Da sich aber auch bimolekulare Reaktionen durch Gleichungen 1. Ordnung wiedergeben lassen, wenn ein Reaktionspartner im großen Überschuß vorliegt, können die Gleichungen auch allgemeiner verwendet werden, solange die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im Gleichgewicht aufgenommene Menge  $M_\infty$  klein ist gegenüber der maximal aufnehmbaren Menge an diffundierender und reagierender Substanz.

#### 4. Diffusion bei überlagerter reversibler Reaktion zweiter Ordnung

##### 4.1. Allgemeiner Fall

Eine reversible Reaktion 2. Ordnung kann am Konzentrationsprofil einer stationären Diffusion durch eine Scheibe erkannt werden. Voraussetzung ist ein konstanter Diffusionskoeffizient der frei diffundierenden Substanz im fraglichen Konzentrationsbereich. Diese Bedingung ist sicher nicht erfüllt, wenn das Diffusionsmedium, in diesem Falle also der Graphit, in seiner Gesamtheit reagiert, wohl aber, wenn nur aktive Stellen oder Verunreinigungen im Graphit als Reaktionspartner in Frage kommen. Dann ist das Konzentrationsprofil eine Gerade mit einer Neigung, die durch die Konzentrationsdifferenz auf beiden Seiten der Scheibe gegeben ist. Bildet nun die diffundierende Substanz  $A$  mit dem Diffusionsmedium (bzw. aktiven Stellen in diesem Medium)  $B$  eine Verbindung  $C$ , deren Stabilität durch die Gleichgewichtskonstante  $K$  beschrieben wird, so gilt das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[A][B-C]}{[C]} = \frac{[A][B]}{[C]} - [A],$$

daraus ergibt sich

$$\frac{[C]}{[B]} = \frac{[A]}{K + [A]}.$$

In Abb. 5 ist der relative Umsatz  $[C]/[B]$  gegen die Konzentration  $[A]$  bzw. die relative Konzentration  $[A]/[B]$  für verschiedene  $K$ -Werte aufgetragen. Das Konzentrationsprofil resultiert dann aus der Addition der für den entsprechenden  $K$ -Wert gültigen Kurve der Verbindungsbildung und der sich nach dem

1. Fickschen Gesetz ergebenden linearen Konzentrationsabhängigkeit. Aus der Darstellung ist zu ersehen, daß sich der Kurvenverlauf bei wenig stabilen Verbindungen (z.B.  $K=100$ ) über einen relativ großen Konzentrationsbereich durch eine Gerade approximieren läßt und daher kaum eine Abweichung vom linearen Verlauf des Konzentrationsprofils erkennen läßt. Bei der Bildung verhältnismäßig stabiler Verbindungen ( $K=0,01$ ) tritt im Bereich sehr niedriger Konzentration eine große Konzentrationsänderung auf. Im übrigen Bereich ist die Konzentration der Verbindung dagegen nahezu konstant. Das Konzentrationsprofil zeigt also nur in der Nähe der einen Begrenzungsfläche der Scheibe eine erhebliche Abweichung vom linearen Verlauf und zwar auch nur dann, wenn die Konzentration der diffundierenden Substanz auf dieser Seite praktisch gleich Null gehalten wird. Da aber gerade an Grenzflächen Störungen auftreten können (s. unten), kann eine solche Konzentrationsänderung nicht als beweiskräftig angesehen werden.

#### 4.2. Reversible Bildung sehr stabiler Verbindungen

Bei der Bildung sehr stabiler Verbindungen versagt, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, die Analyse des Konzentrationsprofils. Da aber die Konzentration der Verbindung praktisch im gesamten Konzentrationsbereich konstant ist, läßt sich der Einfluß der Verbindungsbildung leicht eliminieren, wenn Diffusionsversuche bei gleichem Konzentrationsgradienten aber verschiedenen absoluten Außenkonzentrationen  $c'$  bzw.  $c''$  durchgeführt werden (vgl. Abb. 6). Liegt keine Verbindungsbildung vor, so muß bei der Extrapolation der Außenkonzentration  $c'$  und  $c''$  auf Null auch die gemessene Konzentration  $c$  Null werden. Wird dagegen eine stabile Verbindung gebildet, deren Konzentration im betrachteten Bereich konstant ist, so erhält man bei der Extrapolation auf  $c'$  bzw.  $c'' = 0$  die Konzentration  $c$  der gebildeten Verbindung.

#### 5. Störungen des Konzentrationsprofils an Grenzflächen

An den Grenzflächen des Diffusionsmediums können Diskontinuitäten auftreten, wenn der Übergang des Sorbats in das Sorbens oder umgekehrt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für die stationäre Diffusion durch eine Scheibe hat BARRER [14] das Konzentrationsprofil berechnet. Unter der Annahme, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche schnell einstellt, ist die Konzentration an den beiden Oberflächen

$$v_1 = \frac{k_3 v_3}{k_3 v_3 + k_4} \quad v_2 = \frac{k_3 v_4}{k_3 v_4 + k_4}$$

$v_1, v_2$  = Konzentration an den Oberflächen,

$v_3, v_4$  = Konzentration in der reinen Phase,

$v_s$  = Sättigungskonzentration an der Oberfläche,

$k_1, k_2$  = Geschwindigkeitskonstanten für den Übergang aus der Adsorptionsschicht in das Adsorbens bzw. umgekehrt,

$k_3, k_4$  = Geschwindigkeitskonstanten für die Ad- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit ( $k_3, k_4 \gg k_1, k_2$ ).

Das Konzentrationsprofil in der Scheibe (vgl. Abb. 7), die durch die beiden Flächen  $x=0$  und  $x=l$  begrenzt wird, läßt sich durch die Gleichung

$$u = Ax + B$$

( $u$  = Konzentration in der Scheibe) beschreiben.

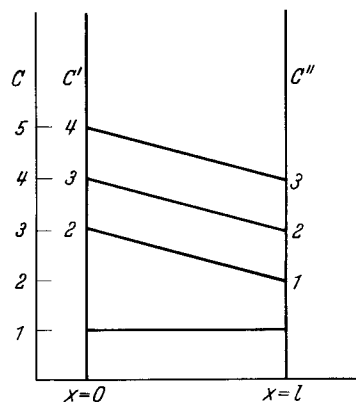


Abb. 6. Konzentrationsprofil bei der stationären Diffusion durch eine Scheibe unter gleichzeitiger Bildung einer sehr stabilen chemischen Verbindung

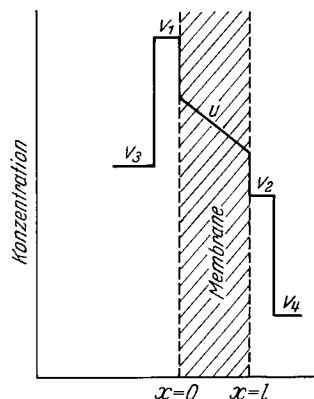


Abb. 7. Konzentrationsprofil für die stationäre Diffusion durch eine Scheibe bei gehemmten Phasenübergängen (nach BARRER)

Die Konstanten haben die Werte

$$A = \frac{k_1 k_2 v_2 \beta_1 - k_1 k_2 v_1 \beta_2}{\left(k_2 \beta_1 + \frac{k_1 v_1}{u_s}\right) \left(D + k_2 l \beta_2 + \frac{k_1 v_2 l}{u_s}\right) + D \left(k_2 \beta_2 + k_1 \frac{v_2}{u_s}\right)}$$

$$B = \frac{D k_1 v_2 + k_1 v_1 \left(D + k_2 l \beta_2 + \frac{k_1 v_2 l}{u_s}\right)}{\left(k_2 \beta_1 + \frac{k_1 v_1}{u_s}\right) \left(D + k_2 l \beta_2 + \frac{k_1 v_2 l}{u_s}\right) + D \left(k_2 \beta_2 + k_1 \frac{v_2}{u_s}\right)}$$

mit  $\beta_1 = \left(1 - \frac{v_1}{v_s}\right)$  und  $\beta_2 = \left(1 - \frac{v_2}{v_s}\right)$ .

Die komplizierten Ausdrücke lassen sich häufig vereinfachen. Wenn z.B. der Druck auf beiden Seiten der Scheibe genügend klein ist, so wird

$$\beta_1 = \beta_2 = 1; \quad v_1, v_2 \ll v_s; \quad v_1, v_2 \ll u_s$$

$$A = \frac{k_1 (v_2 - v_1)}{2D + k_2 l}$$

$$B = \frac{D k_1 v_2 + k_1 v_1 (D + k_2 l)}{k_2 (2D + k_2 l)}$$

Ein Vergleich des durch diese Gleichungen gegebenen Konzentrationsprofils mit dem für die Diffusion mit überlagerter reversibler Reaktion 2. Ordnung ab-

geleiteten zeigt, daß bei der Ausbildung der Sorptions-schicht Diskontinuitäten auf beiden Seiten der Scheibe auftreten, bei einer Reaktion 2. Ordnung aber nur auf der Seite der kleineren Konzentration.

## 6. Versuchsanordnung

Aus den theoretischen Betrachtungen über die Möglichkeiten, eine der Diffusion überlagerte chemische Reaktion (im weitesten Sinne) zu erkennen, ergibt sich, daß sowohl die stationäre als auch die nichtstationäre Diffusion untersucht werden müssen, um ein umfassendes Bild zu erhalten.

### 6.1. Messung der stationären Diffusion

Zur Messung der stationären Diffusion ist im Prinzip die von RIEDINGER u. Mitarb. [6] beschriebene Anordnung geeignet, wenn die diffundierende Substanz bei den betreffenden Temperaturen einen genügend hohen Dampfdruck ( $10^{-6}$  atm) besitzt.

Die Verfasser ließen Caesiumdampf durch eine in ein Rohr eingesetzte Graphitscheibe, die auf die Versuchstemperatur erhitzt wird, diffundieren. Auf der einen Seite der Scheibe wird ein Caesium-Dampfdruck von ca.  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  atm erzeugt, indem Caesium-Metall auf die dem gewünschten Dampfdruck entsprechende Temperatur erhitzt wird. Auf der anderen Seite der Scheibe wird das Rohr auf Zimmertemperatur gekühlt, so daß sich das Caesium wieder kondensiert. Der Dampfdruck beträgt hier ca.  $10^{-9}$ . Zur Untersuchung des Konzentrationsprofils in der Scheibe muß dann Schicht für Schicht abgedreht und analysiert werden. Bei dieser Versuchsanordnung wurde nicht berücksichtigt, daß im allgemeinen das Metall zur Erzeugung eines bestimmten Dampfdruckes auf eine andere Temperatur gebracht wird als das Graphitstück. Wegen des Auftretens dieses Temperaturgradienten muß daher mit Thermodiffusion gerechnet werden, über deren Größe allerdings kaum Voraussagen getroffen werden können. Es herrschen also nicht genau definierte Bedingungen an der Grenzfläche Graphit/Gasphase.

### 6.2. Messung der nicht stationären Diffusion

Auch für nicht stationäre Diffusionsuntersuchungen geben RIEDINGER u. Mitarb. [6] eine Versuchsanordnung an. Danach bringt man ein geeignetes Formstück in den Dampf des betreffenden Metalls und bestimmt dann die Aufnahme in Abhängigkeit von der Zeit. Auch hier wird ein bestimmter Dampfdruck

durch Temperieren des Metalls erzeugt, so daß durch eventuelles Auftreten von Thermodiffusion keine genau definierten Bedingungen vorliegen.

### 6.3. Sonstige Versuchsanordnungen

Häufig werden Diffusionsversuche mit sog. Diffusionspaaren durchgeführt. So untersuchten z. B. LOCH u. Mitarb. [10] die Diffusion von Uran in Graphit, indem sie Scheiben von  $UC_2$  und Graphit aufeinander preßten und erhitzen. Dabei diffundiert das Uran aus der  $UC_2$ -Scheibe in die Graphitscheibe. Bei dieser Versuchsanordnung ändert sich die Konzentration an der Grenzfläche mit der Zeit. In der  $UC_2$ -Scheibe baut sich ein analoges Konzentrationsprofil auf wie in der Graphitscheibe. Für diese Randbedingungen ist aber noch keine Lösung des Fickschen Gesetzes mit überlagerter Reaktion bekannt.

Diffusionsversuche mit Diffusionspaaren können im vorliegenden Fall nur dann sinnvoll ausgewertet werden, wenn der Diffusionskoeffizient in der Quellscheibe wesentlich größer ist als im Graphit, so daß die Konzentration an allen Stellen der Quellscheibe zu allen Zeiten gleich ist. Ist dann die durch die Grenzfläche diffundierte Substanz klein im Verhältnis zur Gesamtmenge, können wieder die von CRANK (Kap. 3) angegebenen Gleichungen zur Auswertung herangezogen werden. Ändert sich dagegen die Konzentration in der Quellscheibe während des Versuches merklich, so müssen ähnliche, ebenfalls von CRANK [13] angegebene Ableitungen benutzt werden.

Herrn Professor Dr. O. KNACKE und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. MERZ danken wir für das freundliche Interesse und für wertvolle Diskussionen.

**Literatur.** [1] YOUNG, C. T., and C. A. SMITH: NAA-SR-232. — [2] BARTH, F., C. B. v. D. DECKEN, A. CLAUS, H. REICHEL, and W. R. RUSTON: SM-21/33. — [3] GROOS, E., and H. J. DE NORDWALL: AERE-R 4434. — [4] BROWN, P. E., I. DOSUDIL, E. GROOS, and H. J. DE NORDWALL: AERE-R 4607. — [5] CLAUS, A., H. REICHEL, K. SCHIFFERSTEIN, F. BARTH, C. B. v. D. DECKEN, and W. R. RUSTON: SERAI 643-42. — [6] RIEDINGER, A. B., C. E. MILSTEAD, and L. R. ZUMWALT: 5. Conf. Carbon, 405. — [7] WOLF, J. R., D. R. MCKENZIE, and R. J. BORG: UCRL 7324. — [8] OSTHAGEN, K. H., u. A. BAUER: BMI — 1686. — [9] TRUITT, J., G. D. ALTON, and C. M. BLOOD: Appl. Phys. Letters 3, 150 (1953). — [10] LOCH, L. D., J. R. GAMBINO, and W. H. DUCKWORTH: A. I. Ch. E. Journal 2, 195 (1956). — [11] SALZANO, F. J.: Carbon 2, 73 (1964). — [12] YAJIMA, S.: Private Mitteilung. — [13] CRANK, J.: Phil. Mag. 43, 811 (1952). — [14] BARRER, R. M.: Phil. Mag. 28, 148 (1939).

Dr. M. LASER  
Arbeitsgruppe Institut für Chemische Technologie der KFA  
517 Jülich